

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 1 月 29 日(29.01.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/012262 A1

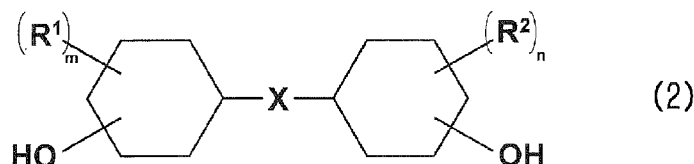
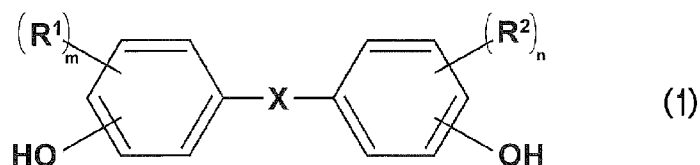
- (51) 国際特許分類:
C07C 29/20 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 35/21 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/069314
- (22) 国際出願日: 2014 年 7 月 22 日(22.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-156051 2013 年 7 月 26 日(26.07.2013) JP
特願 2013-192052 2013 年 9 月 17 日(17.09.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目 4 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 河辺正人(KAWABE, Masato); 〒7390695 広島県大竹市東栄 2 丁目 1 番 4 号株式会社ダイセル内 Hiroshima (JP). 荒谷剛礼(ARATANI, Takahiro); 〒7390695 広島県大竹市東栄 2 丁目 1 番 4 号株式会社ダイセル内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihiisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町 2 番 1 8 号南森町共同ビル 2 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: HYDROGENATED PHENOLS PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 水素化フェノール類の製造方法



(57) Abstract: In order to provide a hydrogenated-phenol-compound production method which is efficient, low cost, and by which the quantity of solvent used can be reduced, a hydrogenated-phenol-compound production method according to the present invention is a method in which a compound expressed by formula (2) is produced by a hydrogenation reaction of a compound expressed by formula (1), and is characterized in that the reaction solvent used for the hydrogenation reaction is a divalent alcohol. In formula (1): X represents a single bond, an alkylene group, a cycloalkylene group, or a cycloalkylidene group; R¹ and R² are the same or different, and represent an alkyl group having 1-5 carbon atoms; and m and n are the same or different, and represent an integer of 0-4. In formula (2), X, R¹, R², m, and n are the same as above.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/012262 A1



本発明の目的は、溶媒の使用量の削減が可能であり、効率が良く安価な水素化フェノール化合物の製造方法を提供することにある。本発明は、下記式（１）で表される化合物の水素化反応により下記式（２）で表される化合物を製造する方法であって、前記水素化反応の反応溶媒として２価アルコールを使用することを特徴とする水素化フェノール化合物の製造方法に関する。（１）〔式（１）中、Xは、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、又は、シクロアルキリデン基を示す。R¹及びR²は、同一又は異なって、炭素数１～５のアルキル基を示す。m及びnは、同一又は異なって、０～４の整数を示す。〕（２）〔式（２）中、X、R¹、R²、m、及びnは、前記に同じ。〕

明 細 書

発明の名称：水素化フェノール類の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性、耐加水分解性、耐候性、透明性等に優れた樹脂原料やその中間体として重要な水素化フェノール類を製造する方法に関する。本願は、2013年7月26日に日本に出願した特願2013-156051号及び2013年9月17日に日本に出願した特願2013-192052号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、4, 4'-ビフェノール等の分子内に2個のヒドロキシフェニル基を有するフェノール類を溶媒の存在下で水素化して、対応する水素化フェノール類（例えば、4, 4'-ビフェノールを使用した場合には4, 4'-ビスクロヘキサノール）を生成させる方法がいくつか提案されている。例えば、特許文献1には、パラジウムを活性炭に担持させた触媒の存在下、溶媒として単独の、又は、2容量%までの水を添加した酢酸エチル、メチル-*t*-ブチルエーテル、エタノール、若しくはシクロヘキサンを使用し、4, 4'-ビフェノールを水素化して4, 4'-ビスクロヘキサノールを製造する方法が開示されている。

[0003] また、例えば、特許文献2には、無水炭酸ナトリウム及びパラジウムカーボン触媒の存在下、2-プロパノールを溶媒として、4, 4'-ビフェノールを水素化して4, 4'-ビスクロヘキサノールを製造する方法が開示されている。

[0004] さらに、例えば、特許文献3及び4には、グリコールモノアルキルエーテルを溶媒として、4, 4'-ビフェノールを水素化して4, 4'-ビスクロヘキサノールを製造する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭64－34935号公報

特許文献2：特開平1－156935号公報

特許文献3：特開平3－275637号公報

特許文献4：特開平4－279537号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 一般に、分子内に2個のヒドロキシフェニル基を有するフェノール類の融点が高いため（例えば、4，4'－ビフェノールの融点は280℃である）、その水素化反応を行う場合には、溶媒を用いて上記フェノール類を溶液又はスラリー状態にして流動性を高めて触媒及び水素との接触を良好にし、水素化反応を促進することが必要である。そして、上記溶媒としては、上述の特許文献1～4に開示されているように、酢酸エチル、メチル－t－ブチルエーテル、エタノール、シクロヘキサン、2－プロパノール、グリコールモノアルキルエーテル等の溶媒が使用される。

[0007] しかしながら、上記フェノール類（例えば、4，4'－ビフェノール）は上述の溶媒に対する溶解性が低く、上記フェノール類を溶液又はスラリー状態にして流動性を高めるためには、大量の溶媒を使用する必要があった。また、水素化反応を終了させた後には、水素化触媒と水素化反応液を分離するため、生成した水素化フェノール類（例えば、4，4'－ビスクロヘキサノール）が完全に溶媒に溶解している必要があり、このような点からも大量の溶媒を使用する必要があった。

[0008] このため、上述の溶媒を使用して上記フェノール類の水素化反応を行うためには、水素化フェノール類の生産量に比べて非常に大きな水素化反応設備が必要となり、その結果、得られる製品も高価になってしまうのが現状であった。例えば、特許文献1では、4，4'－ビフェノール40gに対して溶媒として酢酸エチルを500mL（445g）使用しており、得られるスラリー又は溶液における4，4'－ビフェノールの濃度は僅かに8.2重量%である。また、特許文献2では、4，4'－ビフェノール100gに対して溶媒と

してイソプロパノールを1, 000 mL (780 g) 使用しており、得られるスラリー又は溶液における4, 4'-ビフェノールの濃度は僅かに11重量%である。さらに、特許文献3では、4, 4'-ビフェノール500 gに対して、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを2, 000 mL (1, 850 g) 使用しており、得られるスラリー又は溶液における4, 4'-ビフェノールの濃度は僅かに21重量%である。

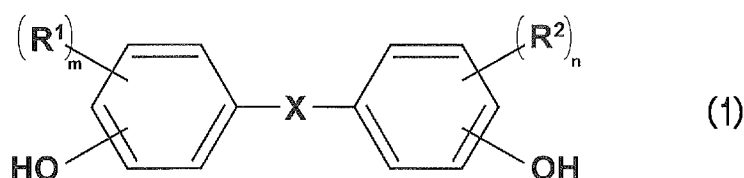
[0009] 従って、本発明の目的は、溶媒の使用量の削減が可能であり、効率が良く安価な水素化フェノール類の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、原料である分子内に2個のヒドロキシフェニル基を有するフェノール類（フェノール化合物）及び生成物である水素化フェノール類（水素化フェノール化合物）の溶解性がともに高く、上記フェノール類の水素化反応に適した溶媒の検討を行った結果、2価アルコールが上記水素化反応に適する反応溶媒であることを見出し、本発明を完成させた。

[0011] すなわち、本発明は、下記式（1）

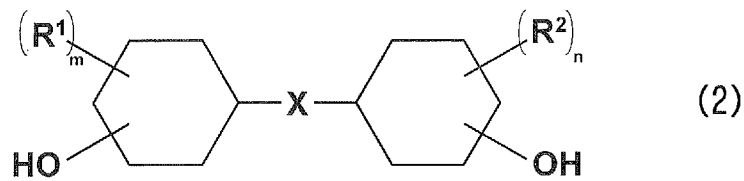
[化1]



〔式（1）中、Xは、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、又は、シクロアルキリデン基を示す。R¹及びR²は、同一又は異なって、炭素数1～5のアルキル基を示す。m及びnは、同一又は異なって、0～4の整数を示す。〕

で表される化合物の水素化反応により下記式（2）

[化2]



[式(2)中、X、 R^1 、 R^2 、 m 、及び n は、前記に同じ。]

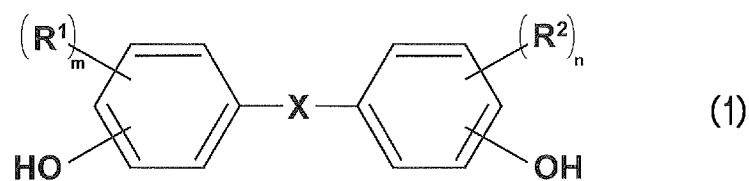
で表される化合物を製造する方法であって、前記水素化反応の反応溶媒として2価アルコールを使用することを特徴とする水素化フェノール化合物の製造方法を提供する。

[0012] さらに、前記2価アルコールが、脂肪族ジオール又はポリアルキレングリコールである前記の水素化フェノール化合物の製造方法を提供する。

[0013] すなわち、本発明は以下に関する。

[1] 下記式(1)

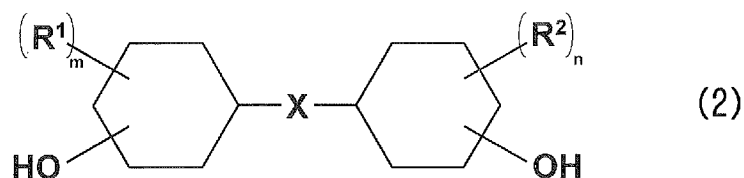
[化3]



[式(1)中、Xは、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、又は、シクロアルキリデン基を示す。 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、炭素数1～5のアルキル基を示す。 m 及び n は、同一又は異なって、0～4の整数を示す。]

で表される化合物の水素化反応により下記式(2)

[化4]



[式(2)中、X、R¹、R²、m、及びnは、前記に同じ。]

で表される化合物を製造する方法であって、前記水素化反応の反応溶媒として2価アルコールを使用することを特徴とする水素化フェノール化合物の製造方法。

[2] Xが、単結合、炭素数1～4の直鎖状アルキレン基、炭素数3若しくは4の分岐鎖状アルキレン基、又はシクロアルキリデン基である[1]に記載の水素化フェノール化合物の製造方法。

[3] 式(1)中のベンゼン環におけるヒドロキシ基の結合位置が、Xが直接結合した炭素原子の位置を1位とすると、4位である[1]又は[2]に記載の水素化フェノール化合物の製造方法。

[4] 前記2価アルコールが、25℃、1気圧において液体の2価アルコールである[1]～[3]のいずれか1つに記載の水素化フェノール化合物の製造方法。

[5] 前記2価アルコールが、1気圧における沸点が180～300℃の2価アルコールである[1]～[4]のいずれか1つに記載の水素化フェノール化合物の製造方法。

[6] 前記2価アルコールが、好ましくは炭素数(総数)2～6の2価アルコール、より好ましくは炭素数(総数)2～4の2価アルコールである[1]～[5]のいずれか1つに記載の水素化フェノール化合物の製造方法。

[7] 前記2価アルコールが、脂肪族ジオール又はポリアルキレングリコールである[1]～[6]のいずれか1つに記載の水素化フェノール化合物の製造方法。

[8] 前記2価アルコールの使用量が、式(1)で表される化合物1重量部に対して、好ましくは0.5～10重量部、より好ましくは0.5～5重量部である[1]～[7]のいずれか1つに記載の水素化フェノール化合物の製造方法。

[9] 前記反応溶媒の使用量が、式(1)で表される化合物1重量部に対して、好ましくは0.5～10重量部、より好ましくは0.5～5重量部で

ある〔１〕～〔８〕のいずれか１つに記載の水素化フェノール化合物の製造方法。

〔１０〕前記反応溶媒の全量（１００重量％）に対する前記２価アルコールの割合が、好ましくは５０～１００重量％、より好ましくは９０重量％以上である〔１〕～〔９〕のいずれか１つに記載の水素化フェノール化合物の製造方法。

〔１１〕前記水素化反応において水素化触媒を使用する〔１〕～〔１０〕のいずれか１つに記載の水素化フェノール化合物の製造方法。

〔１２〕前記水素化触媒が、好ましくはニッケル系触媒、より好ましくはラネーニッケル触媒である〔１１〕に記載の水素化フェノール化合物の製造方法。

〔１３〕前記水素化反応の反応圧力が０．１～３０ＭＰａ（ゲージ圧力）である〔１〕～〔１２〕のいずれか１つに記載の水素化フェノール化合物の製造方法。

〔１４〕前記水素化反応の反応温度が常温～２５０℃である〔１〕～〔１３〕のいずれか１つに記載の水素化フェノール化合物の製造方法。

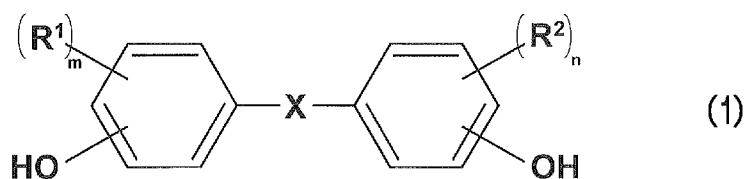
発明の効果

〔００１４〕 本発明の水素化フェノール類の製造方法は上記構成を有するため、溶媒の使用量の削減が可能であり、効率が良く安価に水素化フェノール類を製造することができる。このため、本発明の水素化フェノール類の製造方法により得られた水素化フェノール類を使用すれば、耐熱性、耐加水分解性、耐候性、透明性等に優れた樹脂又は樹脂原料を安価に得ることができる。

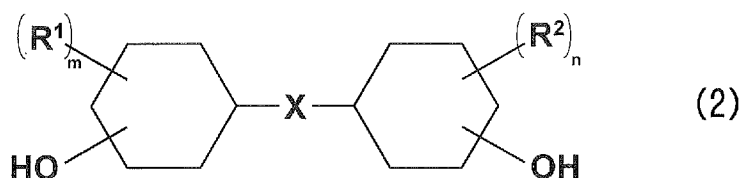
発明を実施するための形態

〔００１５〕 本発明の水素化フェノール類の製造方法は、下記式（１）で表される化合物（フェノール類）の水素化反応により下記式（２）で表される化合物（水素化フェノール類）を製造する方法であって、上記水素化反応の反応溶媒として２価アルコールを使用することを特徴とする方法である。

[化5]



[化6]



[0016] 式(1)及び式(2)中、Xは、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、又はシクロアルキリデン基を示す。アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基等の炭素数1～6の直鎖状アルキレン基等の直鎖状アルキレン基；プロピレン基（プロパンー1，2－ジイル基）、プロパンー2，2－ジイル基、ジメチルエチレン基、ブタンー2，2－ジイル基等の炭素数3～6の分岐鎖状アルキレン基等の分岐鎖状アルキレン基等が挙げられる。シクロアルキレン基としては、例えば、1，2－シクロペンチレン基、1，3－シクロペンチレン基、1，2－シクロヘキシレン基、1，3－シクロヘキシレン基、1，4－シクロヘキシレン基等が挙げられる。シクロアルキリデン基としては、例えば、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基等が挙げられる。中でも、Xとしては、単結合、炭素数1～4の直鎖状アルキレン基、炭素数3又は4の分岐鎖状アルキレン基、シクロアルキリデン基が好ましく、単結合、炭素数1～3の直鎖状アルキレン基、炭素数3の分岐鎖状アルキレン基、シクロアルキリデン基が特に好ましい。

[0017] 式(1)及び式(2)中、R¹及びR²は、同一又は異なって、炭素数1～5のアルキル基を示す。炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n－プロピル基、イソプロピル基、n－ブチル基、イソブチ

ル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基等が挙げられる。なお、m（又はn）が2以上の場合、複数の R^1 （又は R^2 ）はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。また、式（1）及び式（2）中、m及びnは、同一又は異なって、0～4の整数（好ましくは0～2の整数）を示す。なお、mが0の場合には、式（1）中の左側のベンゼン環（又は、式（2）中の左側のシクロヘキサン環）における置換基として、 R^1 が存在しないことを示す。同様に、nが0の場合には、式（1）中の右側のベンゼン環（又は、式（2）中の右側のシクロヘキサン環）における置換基として、 R^2 が存在しないことを示す。

[0018] 式（1）（又は式（2））中のベンゼン環（又はシクロヘキサン環）におけるヒドロキシ基の結合位置は、特に限定されないが、例えば、式中でXが直接結合した炭素原子の位置を1位とすると、例えば、4位が挙げられる。

[0019] 式（1）で表される化合物としては、より具体的には、例えば、4，4'-ビフェノール、ビスフェノールA〔4，4'-（プロパン-2，2-ジイル）ジフェノール〕、ビスフェノールF〔ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン〕、ビスフェノールB〔2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン〕、ビスフェノールE〔1，1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン〕、ビスフェノールC〔2，2-ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン〕、ビスフェノールZ〔1，1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン〕等が挙げられる。

[0020] 式（2）で表される化合物としては、より具体的には、例えば、4，4'-ビスシクロヘキサノール、水素化ビスフェノールA〔2，2'-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン〕、水素化ビスフェノールF、水素化ビスフェノールB、水素化ビスフェノールE、水素化ビスフェノールC、水素化ビスフェノールZ等が挙げられる。

[0021] [反応溶媒]

式（1）で表される化合物の水素化反応において反応溶媒として用いられる2価アルコールとしては、例えば、脂肪族ジオール、ポリアルキレングリ

コール等から選択することができる。上記脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール等の炭素数（総数）2～6の脂肪族ジオール等が挙げられる。また、上記ポリアルキレングリコールとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドの2分子以上を付加させて得られるポリアルキレングリコール等が挙げられ、より具体的には、 $\text{HOC}_2\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{n1}\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ [$n1$ は0～5の整数である] で示されるポリエチレングリコール、 $\text{HOC}_3\text{H}_6(\text{OC}_3\text{H}_6)_{n2}\text{OC}_3\text{H}_6\text{OH}$ [$n2$ は0～5の整数である] で示されるポリプロピレングリコール、 $\text{HOC}_4\text{H}_8(\text{OC}_4\text{H}_8)_{n3}\text{OC}_4\text{H}_8\text{OH}$ [$n3$ は0～5の整数である] で示されるポリブチレングリコール等が挙げられる。

[0022] 上記2価アルコールとしては、特に限定されないが、常温（25℃）、1気圧において液体である2価アルコールが好ましい。なお、25℃、1気圧において固体である2価アルコールも使用できるが、例えば、25℃、1気圧において液体である2価アルコールと併用することによって、25℃、1気圧において液体の混合物（反応溶媒）として使用することが好ましい。

[0023] 上記2価アルコールの1気圧における沸点は、特に限定されないが、生成物の精製や反応溶媒の再使用等における取り扱い性の観点で、例えば、180～300℃が好ましく、より好ましくは180～250℃である。

[0024] 中でも、上記2価アルコールとしては、式（1）で表される化合物及び式（2）で表される化合物の溶解性、生成物の精製や反応溶媒の再使用等における取り扱い性の観点で、炭素数（総数）2～6の2価アルコールが好ましく、より好ましくは、炭素数（総数）2～4の2価アルコールである。

[0025] なお、本発明の水素化フェノール類の製造方法における反応溶媒としての

2価アルコールは、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0026] 2価アルコールの使用量は、特に限定されないが、式(1)で表される化合物1重量部に対して、0.5～10重量部が好ましく、より好ましくは0.5～5重量部である。例えば、式(1)で表される化合物として4,4'-ビフェノールを使用し、反応溶媒として2価アルコールを上記割合で使用した場合、常温において、4,4'-ビフェノールは2価アルコールに完全には溶解しないが、2価アルコールの沸点が180℃以上と高く、常圧で比較的高い温度まで昇温させることができるため、適当な温度まで加熱することによって、流動性の高い4,4'-ビフェノールのスラリー又は溶液を調製することができる。例えば、4,4'-ビフェノール1重量部に対して2価アルコール1重量部を使用した場合には、60℃以上の温度で流動性の高い4,4'-ビフェノールのスラリー又は溶液を調製することができる。一方、2価アルコールの使用量が式(1)で表される化合物1重量部に対して0.5重量部未満では、式(1)で表される化合物のスラリーの流動性が低下し、また、式(2)で表される化合物が析出して水素化触媒と水素化反応液の分離ができなくなる場合がある。一方、2価アルコールの使用量が式(1)で表される化合物1重量部に対して10重量部を超えると、生産性が低下する場合がある。

[0027] また、2価アルコールは水素化反応の反応温度において低い蒸気圧力しか示さないため、水素ガスの分圧を高めることができ、水素化反応の速度を速めることができるというメリットがある。

[0028] なお、本発明の水素化フェノール類の製造方法における反応溶媒としては、2価アルコールのみを使用することもできるし、2価アルコールに加え、さらに、2価アルコール以外の溶媒（「その他の溶媒」と称する場合がある）を併用することもできる。上記その他の溶媒としては、例えば、水；酢酸エチル等のエステル；メチルtertブチルエーテル等のエーテル；エタノール、2-プロパノール等のアルコール；シクロヘキサン等の環状炭化水素；

エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールモノエーテル又はポリアルキレングリコールモノエーテル等が挙げられる。上記その他の溶媒は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0029] 本発明の水素化フェノール類の製造方法において使用される反応溶媒の全量（100重量％）に対する2価アルコールの割合は、特に限定されないが、例えば、50～100重量％が好ましく、より好ましくは90重量％以上である。上記反応溶媒は、実質的に2価アルコールのみにより構成されたものであること（例えば、2価アルコールの割合が98～100重量％）が最も好ましい。2価アルコールの割合が50重量％未満であると、式（1）で表される化合物のスラリーの流動性が低下し、また、式（2）で表される化合物が析出して水素化触媒と水素化反応液の分離ができなくなる場合がある。

[0030] 本発明の水素化フェノール類の製造方法における反応溶媒の使用量（全量）は、特に限定されないが、式（1）で表される化合物1重量部に対して、0.5～10重量部が好ましく、より好ましくは0.5～5重量部である。反応溶媒の使用量が式（1）で表される化合物1重量部に対して0.5重量部未満では、式（1）で表される化合物のスラリーの流動性が低下し、また、式（2）で表される化合物が析出して水素化触媒と水素化反応液の分離ができなくなる場合がある。一方、反応溶媒の使用量が式（1）で表される化合物1重量部に対して10重量部を超えると、生産性が低下する場合がある。

[0031] [水素化触媒]

本発明の水素化フェノール類の製造方法における水素化反応で使用される触媒（水素化触媒）としては、公知乃至慣用の水素化触媒を使用することができ、特に限定されないが、例えば、ニッケル系触媒、銅系触媒、コバルト系触媒、白金系触媒、パラジウム系触媒、ルテニウム系触媒、ロジウム系触

媒等から適宜選択して使用することができる。中でも、ニッケル系触媒が好ましく、より好ましくはラネーニッケル触媒である。

[0032] 上記水素化触媒の形状は、特に限定されず、例えば、粉末状、成型体等のいずれであってもよい。また、上記水素化触媒は、担体に担持していないものであってもよいし、担体に担持したものであってもよい。

[0033] なお、本発明の水素化フェノール類の製造方法において水素化触媒は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。

[0034] 上記水素化触媒の使用量は、特に限定されず、水素化触媒の種類や反応器の形式等に応じて適宜調整することができ、公知乃至慣用の使用量から適宜選択することができる。

[0035] [反応器]

式(1)で表される化合物の水素化反応において使用される反応器の形式は、特に限定されないが、例えば、攪拌機、ポンプ、又は水素ガスで触媒を分散させる懸濁床や、触媒を充填した固定床であってもよい。また、上記水素化反応の運転操作は、連続操作であってもよいし、回分操作であってもよい。

[0036] [反応条件]

式(1)で表される化合物の水素化反応の反応圧力、反応温度は、特に限定されず、生産性や設備の制御性を考慮して、任意に条件を選択することができる。より具体的には、反応圧力は、例えば、0.1～30MPa（ゲージ圧力）の範囲から、反応温度は、例えば、常温～250℃の範囲から適宜選択することができる。

[0037] 式(1)で表される化合物の水素化反応の反応時間は、特に限定されず、水素化反応の進行の程度に応じて適宜設定可能である。なお、水素化反応の進行の程度は、ガスクロマトグラフィー等の公知乃至慣用の分析手段により確認することができる。

[0038] 上述の水素化反応の結果、生成物としての式(2)で表される化合物を含

む反応混合物（式（２）で表される化合物及び２価アルコールを少なくとも含む混合物）が得られる。上記反応混合物に触媒が含まれている場合には、上記反応混合物から触媒を分離する必要があるが、生成物である式（２）で表される化合物は原料である式（１）で表される化合物よりも２価アルコールに対してさらに溶解性が高い傾向があり、上記反応混合物（通常、スラリー）を適当な温度まで加温することによって式（２）で表される化合物が完全に溶解するため、反応混合物から触媒を分離することが可能となる。なお、必要に応じて、反応混合物（通常、スラリー）に２価アルコールやその他の溶媒を追加して式（２）で表される化合物の溶解性を上げることも可能である。

[0039] 反応液から触媒を分離する方法は、公知乃至慣用の方法から適宜選択することができ、特に限定されないが、例えば、ろ過分離、遠心分離等が挙げられる。

[0040] 式（１）で表される化合物の水素化反応により得られた反応混合物からは、晶析や蒸留等の公知乃至慣用の精製手段によって式（２）で表される化合物を分離することもできるし、また、上記反応混合物をそのまま次の工程に使用することもできる。

[0041] 本発明の水素化フェノール類の製造方法によると、従来知られている方法と比べて溶媒の使用量の大幅な減量が可能であり、式（２）で表される化合物を効率良く安価に得ることができる。このため、例えば、上記製造方法により得られた式（２）で表される化合物を使用すれば、耐熱性、耐加水分解性、耐候性、透明性等に優れた樹脂やその原料〔例えば、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂等の樹脂やその原料（エポキシ化合物等）〕を安価に得ることができる。

実施例

[0042] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0043] 実施例 1

4, 4'-ビフェノール 50 g、エチレングリコール（沸点 197℃）50 g、及び、ラネーニッケル触媒（触媒）2.5 g を、300 mL 攪拌機付きステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換後、ゲージ圧力が 4.0 MPa となるまで水素を仕込んだ。続いて、160℃まで昇温し、ゲージ圧力が 6.0 MPa になるように水素を補給しながら 7 時間水素化反応を行った。その後、水素をパージして窒素置換し、140℃で触媒をろ過分離した。ろ紙上には触媒のみが残った。合計 100 g のろ液は、溶媒のエチレングリコールを除いて、4, 4'-ビスクロヘキサノールを 92.4 重量%、4-シクロヘキシルシクロヘキサノールを 7.6 重量%含んでいたが、上記ろ液中には 4, 4'-ビフェノールは検出されなかった。なお、ろ液は 70℃以上で流動性がある乳白色のスラリーであり、90℃における粘度は 365 mPa・s であった。また、上記スラリーにおける懸濁成分は 133℃以上で完全溶解して無色透明液体となり、133℃における粘度は 11 mPa・s であった。

[0044] 実施例 2

4, 4'-ビフェノール 50 g、1, 2-プロピレングリコール（沸点 188℃）50 g、及び、ラネーニッケル触媒（触媒）2.5 g を、300 mL 攪拌機付きステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換後、ゲージ圧力が 4.0 MPa となるまで水素を仕込んだ。続いて、160℃まで昇温し、ゲージ圧力が 6.0 MPa になるように水素を補給しながら 7 時間水素化反応を行った。その後、水素をパージして窒素置換し、140℃で触媒をろ過分離した。ろ紙上には触媒のみが残った。合計 100 g のろ液は、溶媒の 1, 2-プロピレングリコールを除いて、4, 4'-ビスクロヘキサノールを 88.4 重量%、4-シクロヘキシルシクロヘキサノールを 11.6 重量%含んでいたが、上記ろ液中には 4, 4'-ビフェノールは検出されなかった。

[0045] 実施例 3

4, 4'-ビフェノール 50 g、1, 4-ブタンジオール（沸点 228℃）50 g、及び、ラネーニッケル触媒（触媒）2.5 g を、300 mL 攪拌機

付きステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換後、ゲージ圧力が4.0 MPaとなるまで水素を仕込んだ。続いて、160℃まで昇温し、ゲージ圧力が6.0 MPaになるように水素を補給しながら7時間水素化反応を行った。その後、水素をパージして窒素置換し、140℃で触媒をろ過分離した。ろ紙上には触媒のみが残った。合計100gのろ液は、溶媒の1,4-ブタンジオールを除いて、4,4'-ビスクロヘキサノールを91.3重量%、4-シクロヘキシルシクロヘキサノールを8.7重量%含んでいたが、上記ろ液中には4,4'-ビフェノールは検出されなかった。

[0046] 実施例4

4,4'-ビフェノール50g、ジエチレングリコール（沸点244℃）50g、及び、ラネーニッケル触媒（触媒）2.5gを、300mL攪拌機付きステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換後、ゲージ圧力が4.0 MPaとなるまで水素を仕込んだ。続いて、160℃まで昇温し、ゲージ圧力が6.0 MPaになるように水素を補給しながら7時間水素化反応を行った。その後、水素をパージして窒素置換し、140℃で触媒をろ過分離した。ろ紙上には触媒のみが残った。合計100gのろ液は、溶媒のジエチレングリコールを除いて、4,4'-ビスクロヘキサノールを86.2重量%、4-シクロヘキシルシクロヘキサノールを13.8重量%含んでいたが、上記ろ液中には4,4'-ビフェノールは検出されなかった。

[0047] 実施例5

4,4'-ビフェノール50g、ジプロピレングリコール（沸点232℃）50g、及び、ラネーニッケル触媒（触媒）2.5gを、300mL攪拌機付きステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換後、ゲージ圧力が4.0 MPaとなるまで水素を仕込んだ。続いて、160℃まで昇温し、ゲージ圧力が6.0 MPaになるように水素を補給しながら7時間水素化反応を行った。その後、水素をパージして窒素置換し、140℃で触媒をろ過分離した。ろ紙上には触媒のみが残った。合計100gのろ液は、溶媒のジプロピレングリコールを除いて、4,4'-ビスクロヘキサノールを88.4重量%

、4-シクロヘキシルシクロヘキサノールを11.6重量%含んでいたが、上記ろ液中には4,4'-ビフェノールは検出されなかった。

[0048] 実施例6

ビスフェノールA 50 g、エチレングリコール（沸点197℃）50 g、及び、ラネーニッケル触媒（触媒）2.5 gを、300 mL攪拌機付きステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換後、ゲージ圧力が4.0 MPaとなるまで水素を仕込んだ。続いて、160℃まで昇温し、ゲージ圧力が6.0 MPaになるように水素を補給しながら7時間水素化反応を行った。その後、水素をパージして窒素置換し、140℃で触媒をろ過分離した。ろ紙上には触媒のみが残った。合計100 gのろ液は、溶媒のエチレングリコールを除いて、水素化ビスフェノールAを92.0重量%、過水添物を8.0重量%含んでいたが、上記ろ液中にはビスフェノールAは検出されなかった。

[0049] 比較例1

4,4'-ビフェノール50 g、2-プロパノール（沸点82℃）50 g、及び、ラネーニッケル触媒（触媒）2.5 gを、300 mL攪拌機付きステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換後、ゲージ圧力が4.0 MPaとなるまで水素を仕込んだ。続いて、160℃まで昇温し、ゲージ圧力が6.0 MPaになるように水素を補給しながら7時間水素化反応を行った。次に、60℃まで冷却した後、水素をパージして窒素置換したが、内容物は固化していたため、このままではろ過できなかった。このため、ここに2-プロパノール400 gを追加して内容物を溶解させ、60℃で触媒を分離ろ過した。このように、当該製造方法では大量の溶媒（2-プロパノール）を使用する必要が生じた。なお、合計500 gのろ液は、溶媒の2-プロパノールを除いて、4,4'-ビスシクロヘキサノールを90.6重量%、4-シクロヘキシルシクロヘキサノールを9.4重量%含んでいたが、上記ろ液中には4,4'-ビフェノールは検出されなかった。

[0050] 比較例2

ビスフェノール A 50 g、2-プロパノール（沸点 82℃）50 g、及び、ラネーニッケル触媒（触媒）2.5 g を、300 mL 攪拌機付きステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換後、ゲージ圧力が 4.0 MPa となるまで水素を仕込んだ。続いて、160℃まで昇温し、ゲージ圧力が 6.0 MPa になるように水素を補給しながら 7 時間水素化反応を行った。次に、60℃まで冷却した後、水素をパージして窒素置換したが、内容物は固化していたため、このままではろ過できなかった。このため、ここに 2-プロパノール 400 g を追加して内容物を溶解させ、60℃で触媒を分離ろ過した。このように、当該製造方法では大量の溶媒（2-プロパノール）を使用する必要が生じた。なお、合計 500 g のろ液は、溶媒の 2-プロパノールを除いて、水素化ビスフェノール A を 90.6 重量%、過水添物を 9.4 重量%含んでいたが、上記ろ液中にはビスフェノール A は検出されなかった。

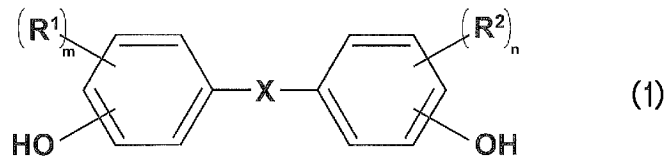
産業上の利用可能性

[0051] 本発明の水素化フェノール類の製造方法によると、従来知られている方法と比べて溶媒の使用量の大幅な減量が可能であり、水素化フェノール類を効率良く安価に得ることができる。このため、例えば、上記製造方法により得られた水素化フェノール類を使用すれば、耐熱性、耐加水分解性、耐候性、透明性等に優れた樹脂やその原料〔例えば、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂等の樹脂やその原料（エポキシ化合物等）〕を安価に得ることができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (1)

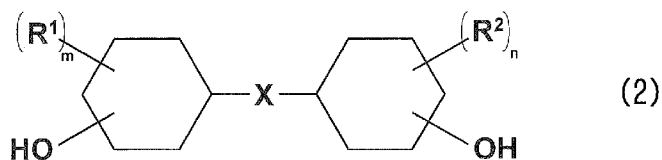
[化1]



[式 (1) 中、Xは、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、又は、シクロアルキリデン基を示す。R¹及びR²は、同一又は異なって、炭素数 1～5 のアルキル基を示す。m及びnは、同一又は異なって、0～4 の整数を示す。]

で表される化合物の水素化反応により下記式 (2)

[化2]



[式 (2) 中、X、R¹、R²、m、及びnは、前記に同じ。]

で表される化合物を製造する方法であって、前記水素化反応の反応溶媒として2価アルコールを使用することを特徴とする水素化フェノール化合物の製造方法。

[請求項2] 前記2価アルコールが、脂肪族ジオール又はポリアルキレングリコールである請求項1に記載の水素化フェノール化合物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C29/20(2006.01)i, C07C35/21(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C29/20, C07C35/21, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-44503 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 15 February 2000 (15.02.2000), claims; paragraphs [0056] to [0072]; example 1 (Family: none)	1-2
A	JP 4-279537 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 05 October 1992 (05.10.1992), claims; examples (Family: none)	1-2
A	JP 3-275637 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 06 December 1991 (06.12.1991), claims; examples (Family: none)	1-2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 October, 2014 (14.10.14)

Date of mailing of the international search report
28 October, 2014 (28.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069314

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-2616 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 09 January 2001 (09.01.2001), claims; examples; paragraphs [0023], [0031] (Family: none)	1-2
A	JP 2000-302719 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 31 October 2000 (31.10.2000), claims; paragraphs [0016], [0024]; examples (Family: none)	1-2
P,A	WO 2013/153957 A1 (Daicel Corp.), 17 October 2013 (17.10.2013), claims; examples & TW 201345884 A	1-2
P,A	WO 2013/161594 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 31 October 2013 (31.10.2013), claims; examples & TW 201345886 A	1-2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C29/20(2006.01)i, C07C35/21(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C29/20, C07C35/21, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2000-44503 A（新日本理化株式会社）2000.02.15, 特許請求の範囲、【0056】～【0072】、実施例1（ファミリーなし）	1-2
A	JP 4-279537 A（新日本理化株式会社）1992.10.05, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-2
A	JP 3-275637 A（新日本理化株式会社）1991.12.06, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井上 千弥子

4 H

5 2 8 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-2616 A (荒川化学工業株式会社) 2001. 01. 09, 特許請求の範囲、実施例、【0023】、【0031】 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2000-302719 A (荒川化学工業株式会社) 2000. 10. 31, 特許請求の範囲、【0016】、【0024】、実施例 (ファミリーなし)	1-2
P, A	WO 2013/153957 A1 (株式会社ダイセル) 2013. 10. 17, 特許請求の範囲、実施例 & TW 201345884 A	1-2
P, A	WO 2013/161594 A1 (住友化学株式会社) 2013. 10. 31, 特許請求の範囲、実施例 & TW 201345886 A	1-2